

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-1469

(P2000-1469A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 07 C 317/44		C 07 C 317/44	2 H 0 2 5
317/28		317/28	4 C 0 3 7
327/60		327/60	4 H 0 0 6
C 07 D 307/77		C 07 D 307/77	
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 46 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平10-165702	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成10年6月12日(1998.6.12)	(72)発明者	小林 英一 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(72)発明者	横山 健一 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(74)代理人	100100985 弁理士 福沢 俊明
			最終頁に統く

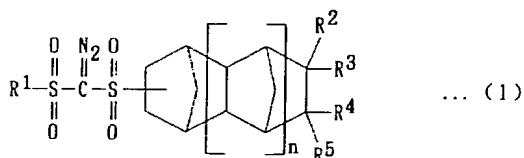
(54)【発明の名称】ジアゾジスルホン化合物および感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 化学増幅型レジストの感放射線性酸発生剤として、特にKRFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線に対して高感度(低露光エネルギー量)で酸を発生でき、かつ優れた解像性能およびパターン形状をもたらしうる、新規なジアゾジスルホン化合物、並びに当該化合物を含有する感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ジアゾジスルホン化合物は下記式(1)で表される。

【化1】



〔式(1)において、R¹は1価の有機基を示し、R²～R⁵は水素原子、水酸基、シアノ基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシル基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基等の1価の基を示すか、あるいはR

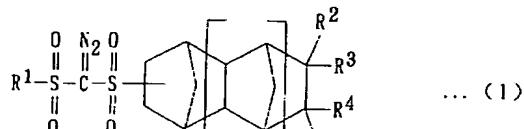
³とR⁵とが結合してカルボン酸無水物基を形成しており、nは0～2の整数である。〕

感放射線性樹脂組成物は、前記ジアゾジスルホン化合物と4-ヒドロキシスチレン/4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン共重合体等で代表される樹脂を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表されるジアゾジスルホン化合物。

【化1】



〔式(1)において、R¹は炭素数1～12の1価の有機基を示し、R²～R⁵は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1～6の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基、炭素数5～8の環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状のアルコキシル基、炭素数3～6の分岐状のアルコキシル基、炭素数5～8の環状のアルコキシル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数7～12のアラルキル基、または下記式(2)〕

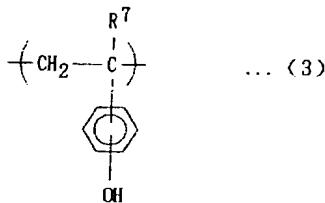
【化2】



〔式中、R⁶は、炭素数1～4の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基、炭素数3～8のアセタール基もしくはt-ブートキシカルボニルオキシメチル基を示す。〕で表される基を示すか、あるいはR³とR⁵とが結合してカルボン酸無水物基を形成しており、nは0、1または2の整数である。〕

【請求項2】 (A) 請求項1記載のジアゾジスルホン化合物、並びに(B) 下記式(3)で表される繰返し単位と下記式(4)で表される繰返し単位とを有する樹脂、

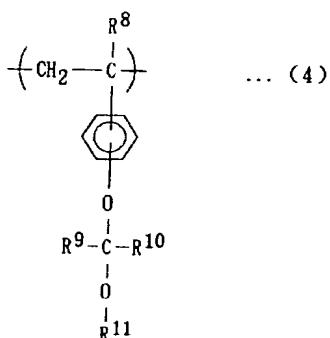
【化3】



〔式(3)において、R⁷は水素原子またはメチル基を示す。〕

【化4】

10



〔式(4)において、R⁸およびR⁹は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、R¹⁰は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基または炭素数3～6の分岐状のアルキル基を示し、R¹¹は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基または炭素数5～8の環状のアルキル基を示す。〕を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、X線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な化学增幅型レジストにおける感放射線性酸発生剤として好適な新規ジアゾジスルホン化合物、並びに当該ジアゾジスルホン化合物を含有する、化学增幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため微細加工に用いられるレジストにおいても、0.5 μm以下のパターンを精度よく形成することが必要であるが、従来の可視光線(波長800～400nm)または近紫外線(波長400～300nm)を用いる方法では、0.5 μm以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長(波長300nm以下)の放射線の利用が鋭意検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)等に代表される遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィーが、その高出力、高効率特性等の理由から、特に注目されている。このため、リソグラフィーに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザーにより、0.5 μm以下の微細パターンを高感

50

度かつ高解像度で再現性よく形成できることが必要とされている。K r Fエキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとしては、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学增幅型レジスト」が提案されている。このような化学增幅型レジストとしては、例えば、特開昭59-45439号公報に、t-ブチル基あるいはt-ブトキシカルボニル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報に、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基またはケタール基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト（特開平2-25850号公報）等、化学增幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。また、アセタール基またはケタール基を有する樹脂を用いた化学增幅型レジストは、近年デバイスの製造に用いられている塗化シリコンや塗化チタンなどの塗基性基板の場合に問題となっている裾引きが小さく、注目を集めている（例えば、Proc. SPIE Vol. 3049, p314 参照）。しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下になり、線幅制御をより精密に行う必要がある場合には、裾引きが小さいだけでは不十分であり、前述したような塗基性基板上でも裾引きがほぼ完全に無くなるような、より優れた化学增幅型レジストの開発が強く求められてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、各種の放射線、特にK r FエキシマレーザーあるいはA r Fエキシマレーザー等に代表される遠紫外線に対して、高感度（低露光エネルギー量）で効率よく酸を発生でき、かつ保存安定性に優れており、しかも化学增幅型レジストにおける感放射線性酸発生剤として用いたとき、優れた解像性能およびパターン形状をもたらしうる、新規なジアゾジスルホン化合物、並びに感放射線性酸発生剤として当該ジアゾジスルホン化合物を含有し、特に化学增幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

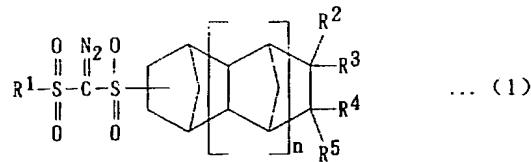
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、下記式（1）で表されるジアゾジスルホン化合物（以下、「第1発明」という。）、

【0005】

【化5】

4



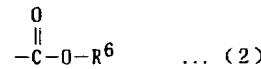
【0006】式（1）において、R¹は炭素数1～12の1価の有機基を示し、R²～R⁵は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、

10 カルボキシル基、炭素数1～6の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基、炭素数5～8の環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状のアルコキシル基、炭素数3～6の分岐状のアルコキシル基、炭素数5～8の環状のアルコキシル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数7～12のアラルキル基、または下記式

(2)

【0007】

【化6】



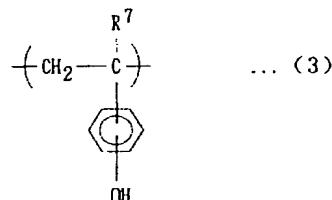
【0008】（式中、R⁶は、炭素数1～4の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基、炭素数3～8のアセタール基もしくはt-ブトキシカルボニルオキシメチル基を示す。）で表される基を示すか、あるいはR³とR⁶とが結合してカルボン酸無水物基を形成しており、nは0、1または2の整数である。】によって達成される。

【0009】本発明によると、前記課題は、第二に、

（A）前記式（1）で表されるジアゾジスルホン化合物、並びに（B）下記式（3）で表される繰返し単位と下記式（4）で表される繰返し単位と有する樹脂、

【0010】

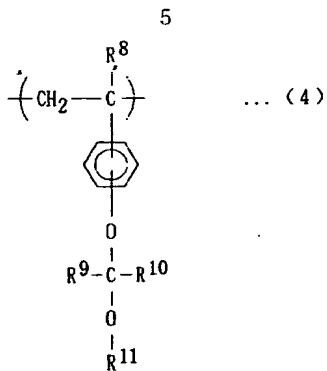
【化7】



40 【0011】式（3）において、R⁷は水素原子またはメチル基を示す。】

【0012】

【化8】



【0013】 [式(4)において、R⁸ およびR⁹ は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、R¹⁰は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基または炭素数3～6の分岐状のアルキル基を示し、R¹¹は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基または炭素数5～8の環状のアルキル基を示す。]を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物（以下、「第2発明」という。）によって達成される。

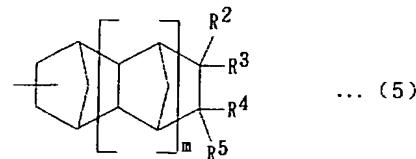
【0014】以下、本発明を詳細に説明する。従来、化学增幅型レジストに使用される感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」と略記する。）としては、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物、ジアゾスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物など、多種多様な化合物が知られている。本発明者らは、従来の酸発生剤を既知の各種樹脂と組み合わせて化学增幅型レジストを調製し、塗化シリコン基板（SiR_N）上で化学增幅型レジストとしての特性を評価したところ、酸発生剤としてジアゾスルホン化合物またはスルホンイミド化合物を用い、樹脂としてアセタール保護基を有するフェノール性樹脂を用いたときに最も良好な結果、即ち裾引きの程度が小さくなることを見い出した。しかしながら、裾引きは未だ完全には解消されておらず、さらに検討を重ねた結果、特定の嵩高い置換基を有するジアゾジスルホン化合物を酸発生剤として用い、これを特定のアセタール基を有する樹脂と組み合わせることにより、特異的に裾引きが解消されることを見い出し、本発明をなすに至った。

【0015】ジアゾジスルホン化合物

第1発明におけるジアゾジスルホン化合物は、前記式(1)で表される化合物（以下、「ジアゾジスルホン化合物(1)」という。）からなる。式(1)において、R¹はその有機基中の炭素原子が式(1)中的一方の硫黄原子に結合している。R¹の好ましい例としては、炭素数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基あるいはその置換誘導体、炭素数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基あるいはその置換誘導体、炭素数6～10のアリール基あるいはその置換誘導体、炭素数7～12のアラルキル基あるいはその置換誘導体、下記式(5)

【0016】

【化9】



【0017】 [式(5)において、R²～R⁵は式

10 (1)におけるそれぞれR²～R⁵と同義であり、mは0、1または2の整数である。]で表される基等を挙げることができる。式(1)中にR²、R³、R⁴あるいはR⁵が2つ存在するとき、それぞれの基は相互に同一でも異なってもよい。また、R¹の前記好ましい例中の各置換誘導体における置換基としては、例えば、ハログン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基、炭素数2～6のアシル基、カルボキシル基、前記式(2)で表される基等を挙げることができ、またアリール基の置換誘導体およびアラルキル基の置換誘導体における置換基としては、さらに、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基等を挙げができる。

【0018】R¹の特に好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-t-ブトキシカルボニルエチル基、フェニル基、ベンジル基や、前記式(5)で表される基等を挙げができる。

【0019】また、R²～R⁵のアルキル基の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハログン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基、炭素数2～6のアシル基、カルボキシル基等を挙げができる。

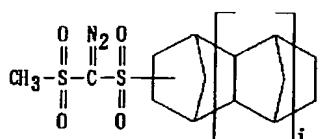
【0020】R²およびR⁴の好ましい例としては、水素原子、メチル基、シアノ基等を挙げができる。また、R³およびR⁵の好ましい例としては、水素原子、シアノ基、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、前記式(2)で表される基のうちR⁶がメチル基、エチル基もしくはt-ブチル基である基や、R³とR⁵とが相互に結合したカルボン酸無水物基等を挙げができる。

【0021】ジアゾジスルホン化合物(1)の好ましい具体例としては、下記式(6-1)～(16-14)（各式において、i、jおよびkは0または1である。）で表される化合物等を挙げができる。これらのジアゾジスルホン化合物(1)は何れも、第2発明における

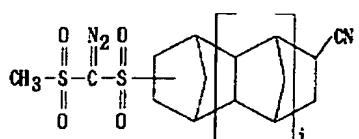
(A) 成分として好適に使用することができる。

【0022】

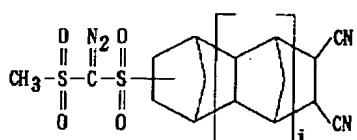
【化10】



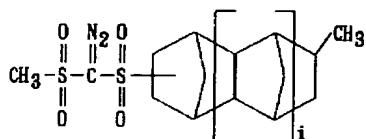
... (6-1)



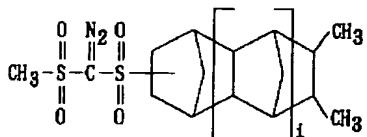
... (6-2)



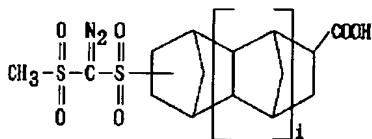
... (6-3)



... (6-4)



... (6-5)

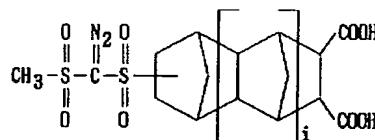


... (6-6)

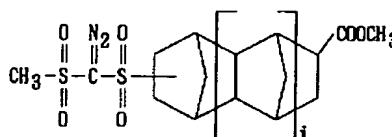
【0023】

【化11】

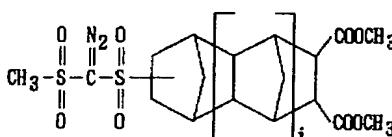
(5) 特開2000-1469 (P2000-1469A)



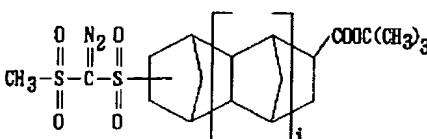
... (6-7)



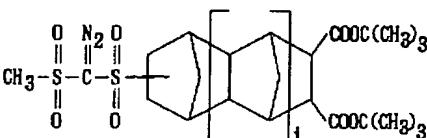
... (6-8)



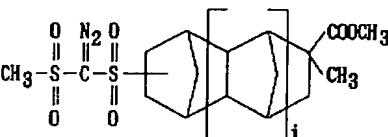
... (6-9)



... (6-10)



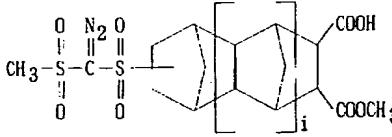
... (6-11)



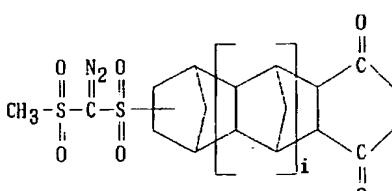
... (6-12)

【0024】

【化12】



... (6-13)



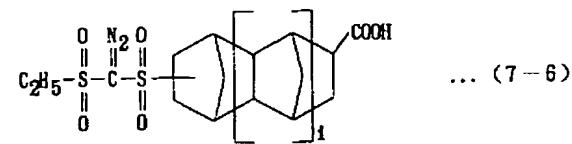
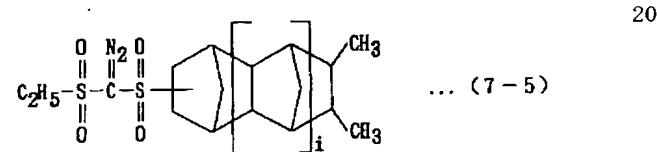
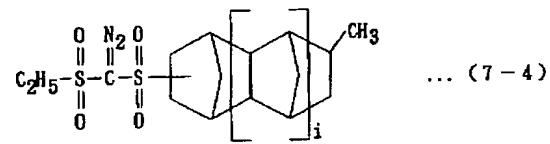
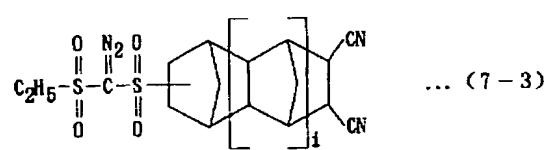
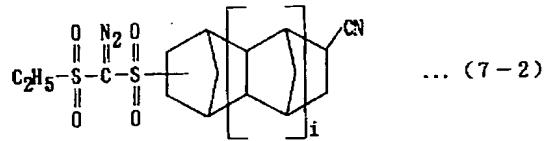
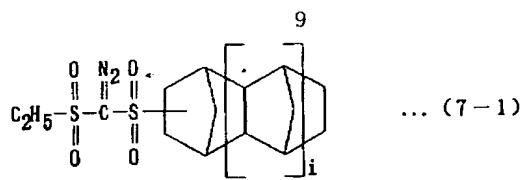
... (6-14)

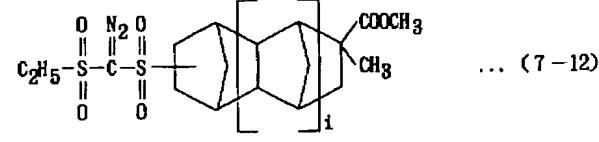
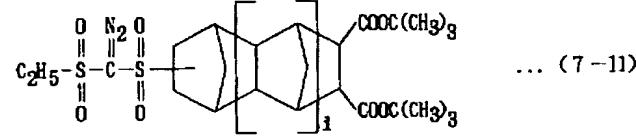
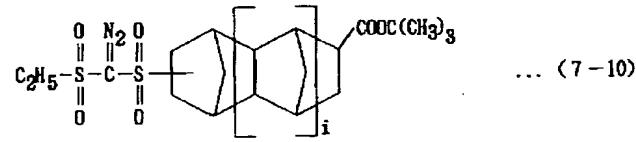
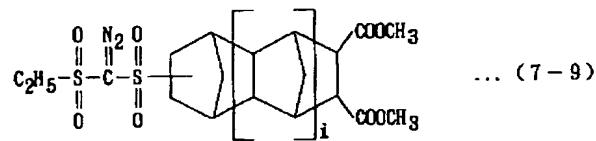
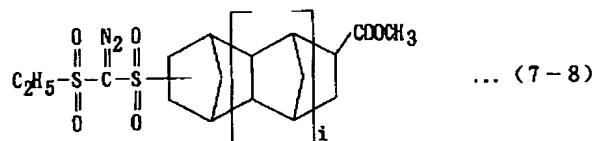
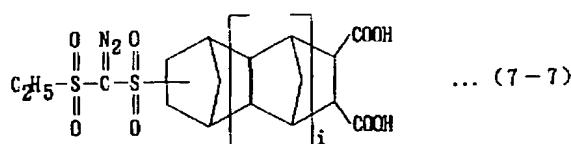
【0025】

【化13】

【0026】

【化14】

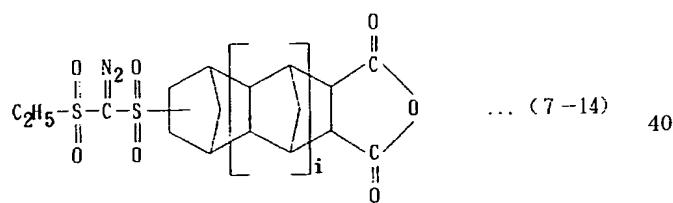
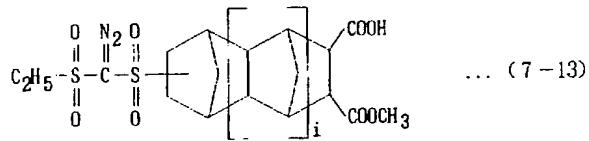




【0027】

30

【化15】

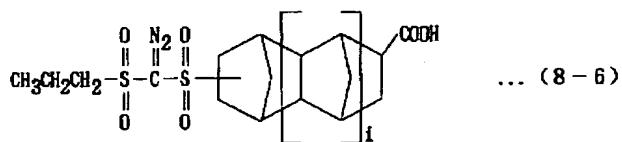
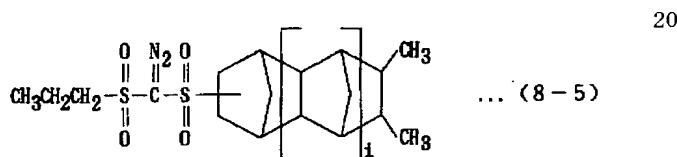
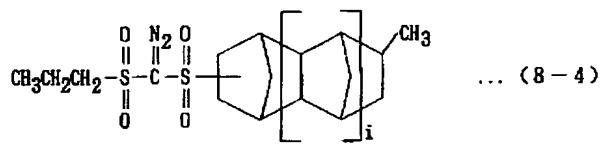
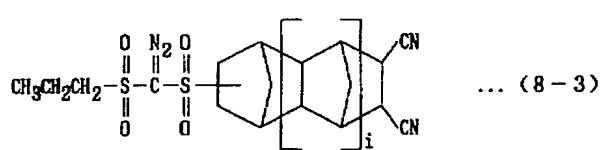
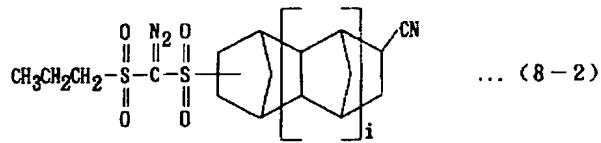
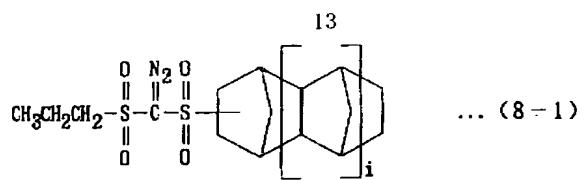


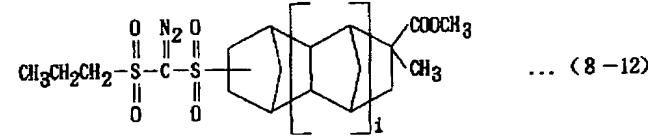
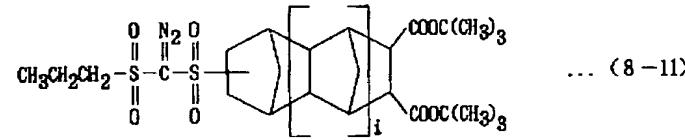
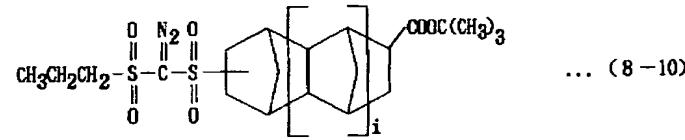
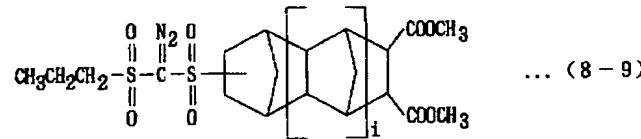
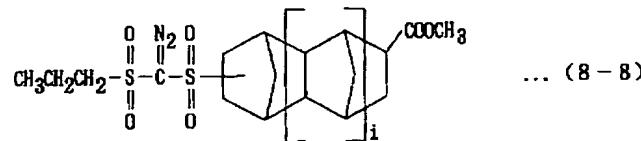
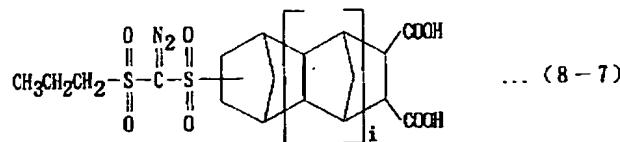
【0028】

【化16】

【0029】

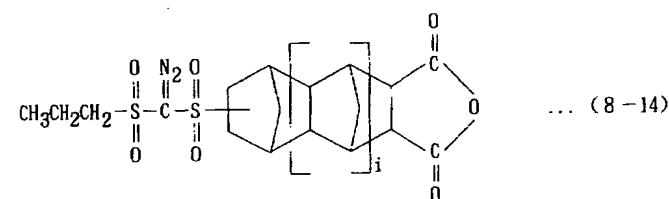
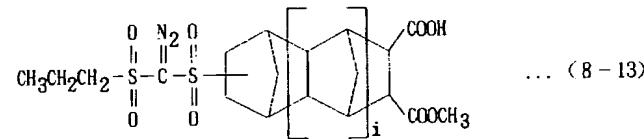
【化17】





【0030】

30 【化18】

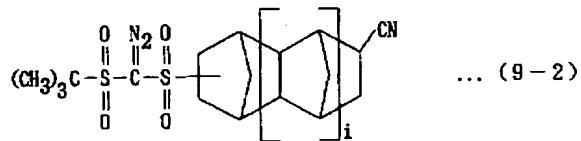
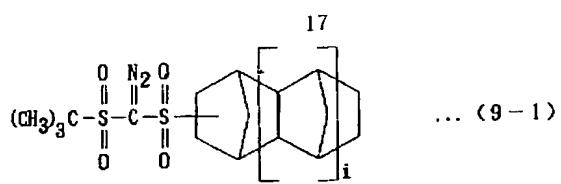


【0031】

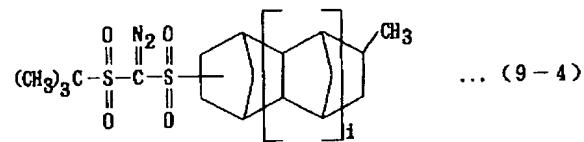
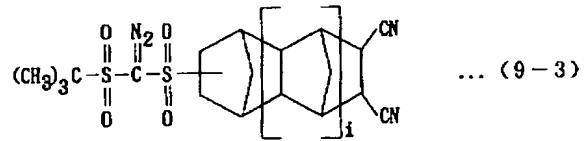
【化19】

【0032】

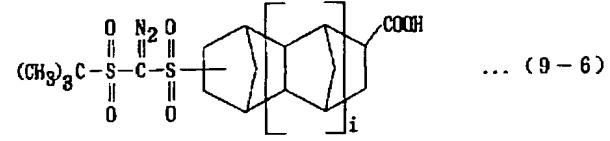
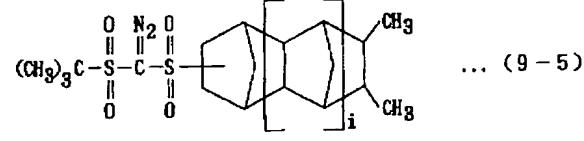
【化20】

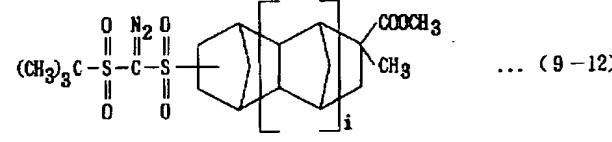
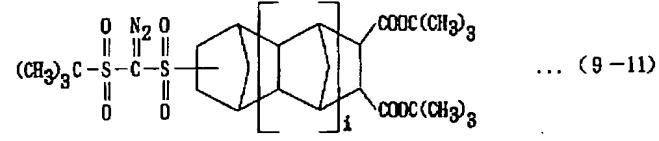
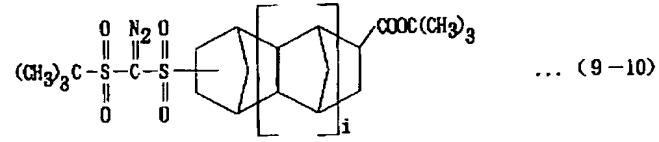
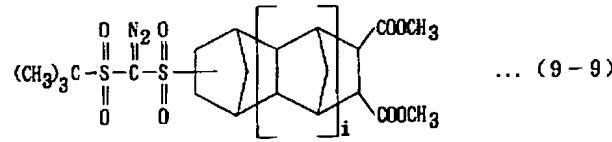
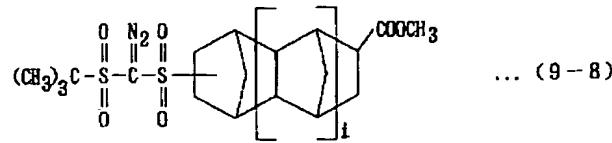
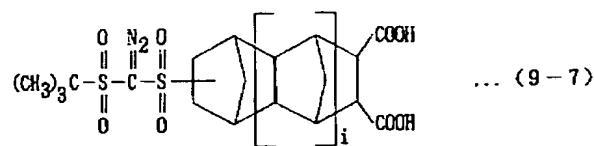


18



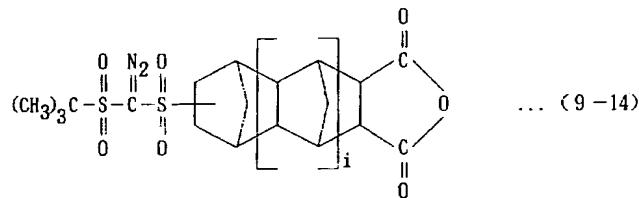
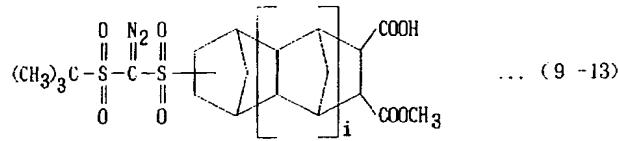
20





【0033】

30【化21】

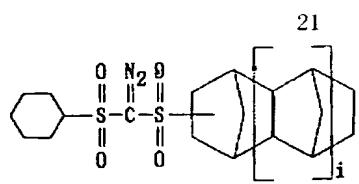


【0034】

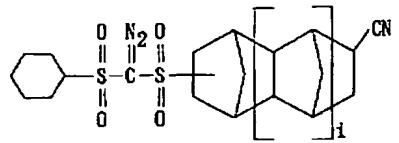
【化22】

【0035】

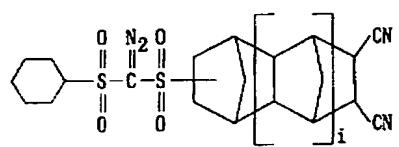
【化23】



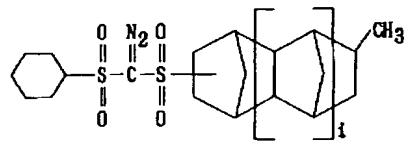
... (10-1)



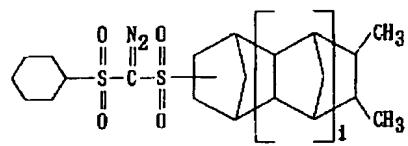
... (10-2)



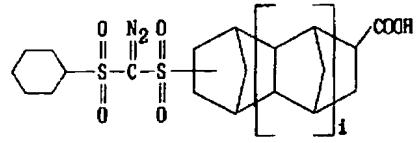
... (10-3)



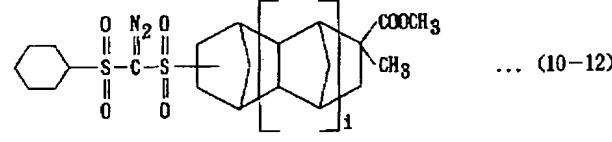
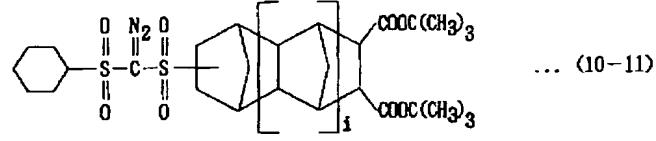
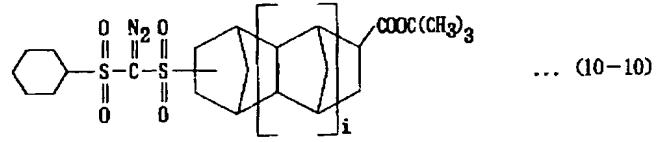
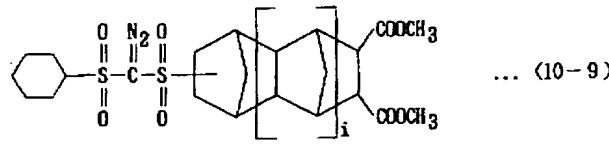
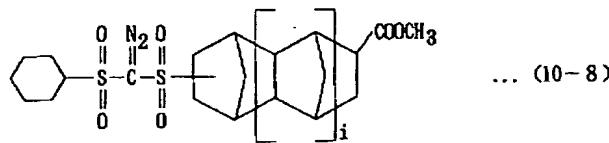
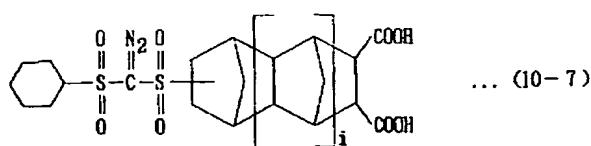
... (10-4)



... (10-5)

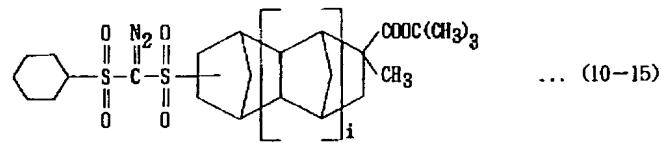
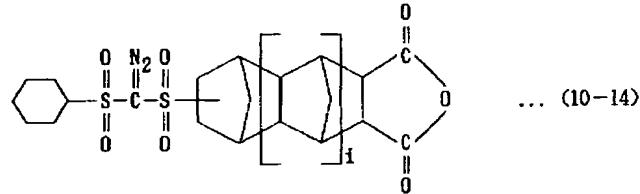
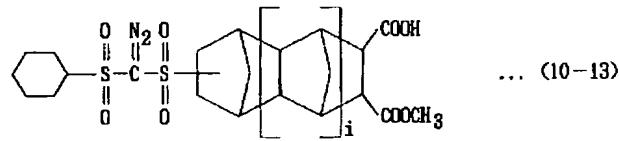


... (10-6)



【0036】

30【化24】

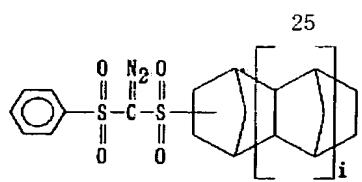


【0037】

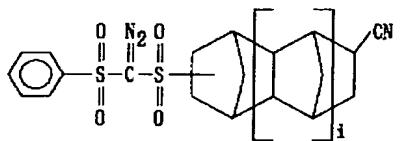
【化25】

【0038】

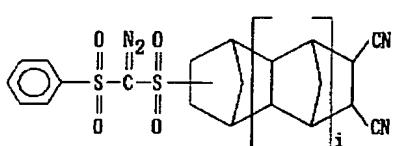
【化26】



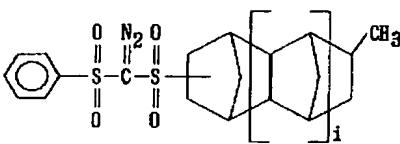
... (11-1)



... (11-2)

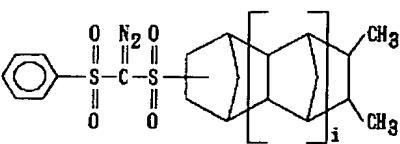


... (11-3)



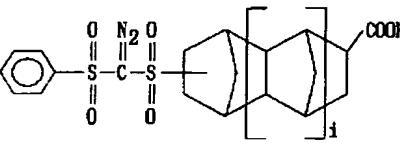
... (11-4)

10

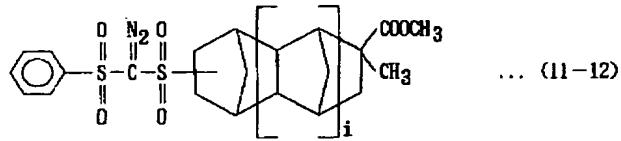
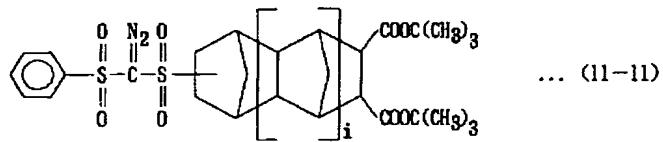
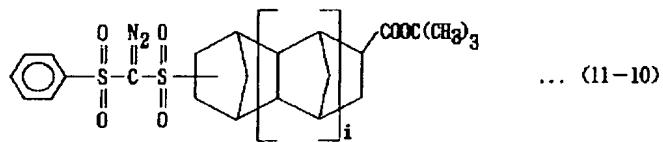
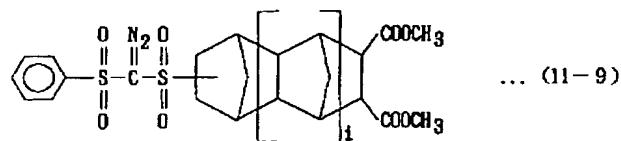
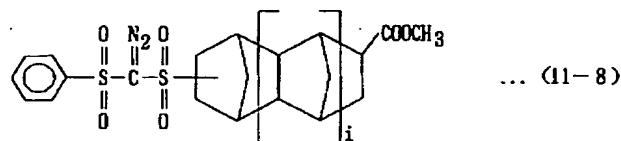
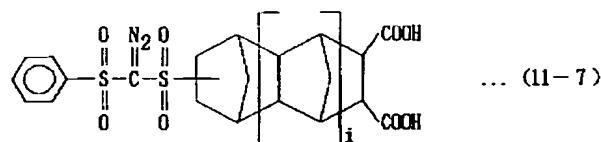


... (11-5)

20

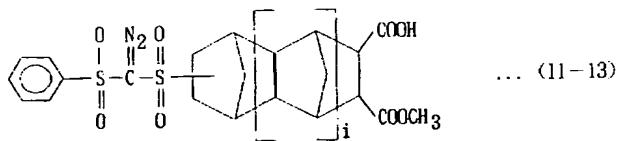


... (11-6)



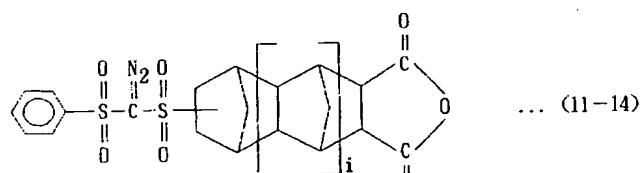
【0039】

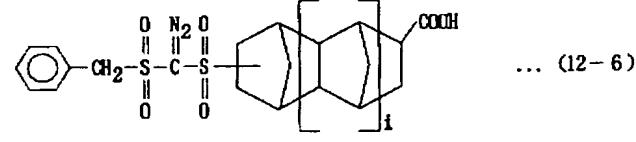
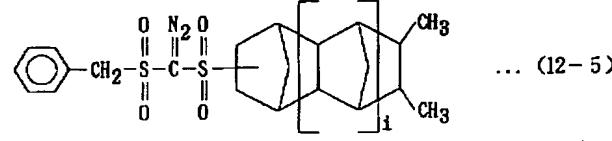
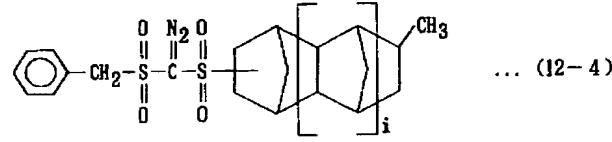
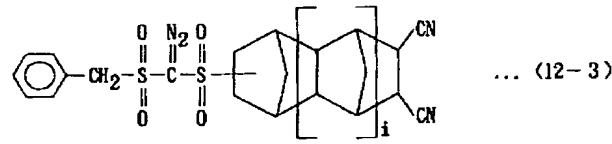
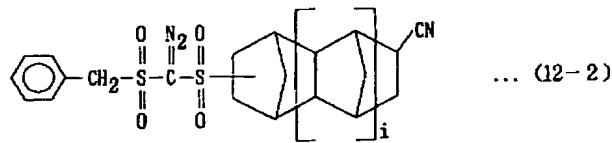
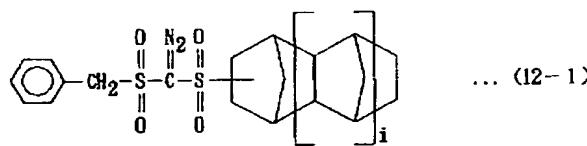
30【化27】



【0040】

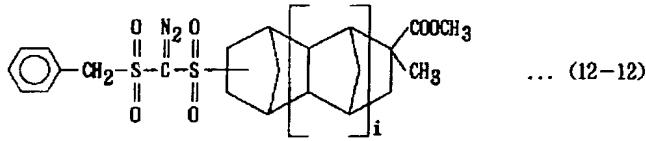
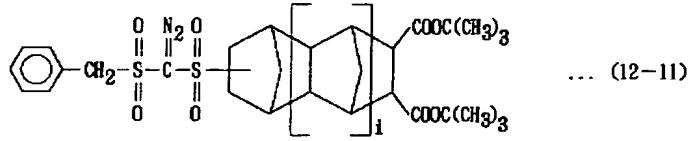
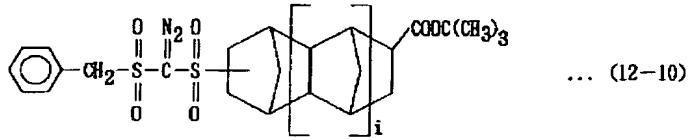
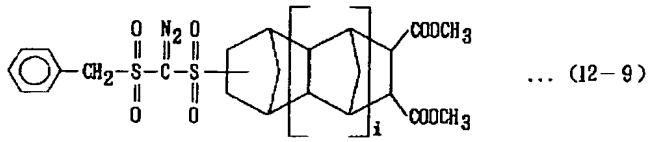
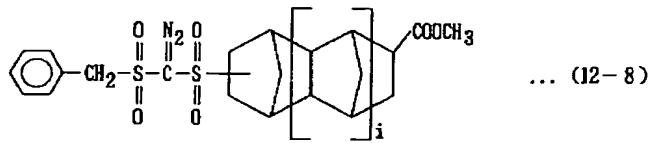
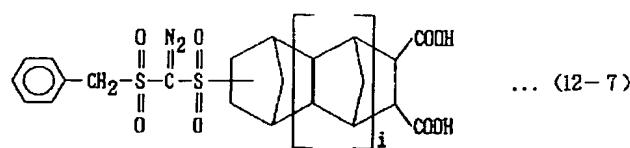
【化28】





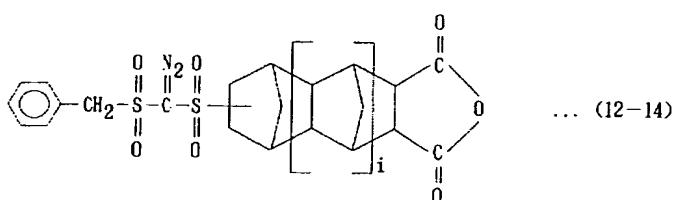
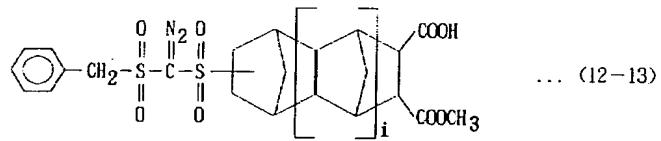
【0041】

30 【化29】



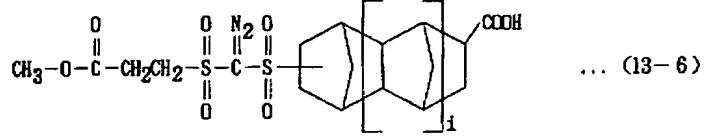
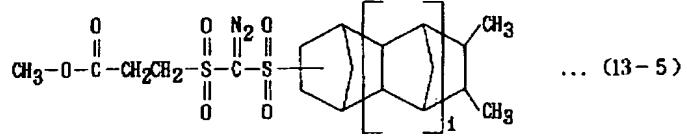
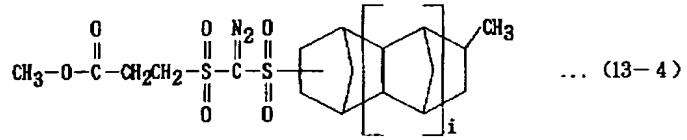
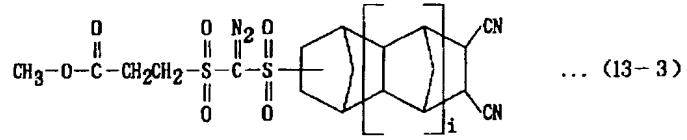
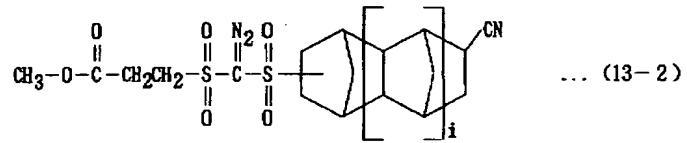
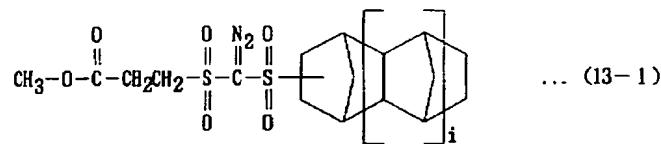
【0042】

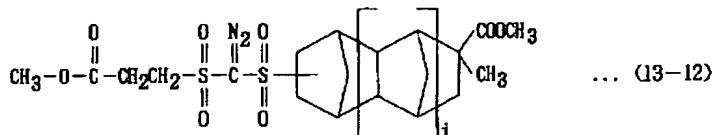
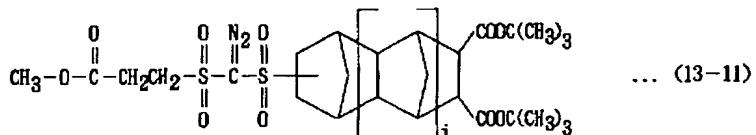
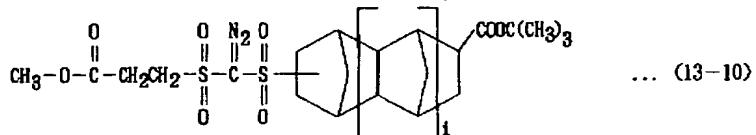
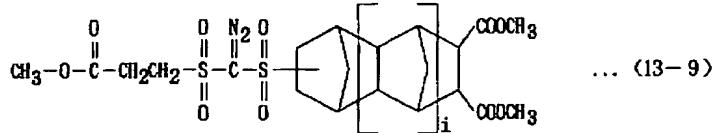
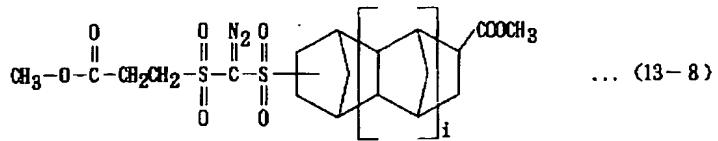
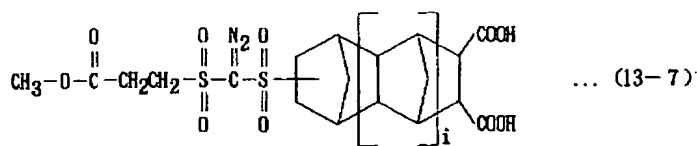
30【化30】



【0043】

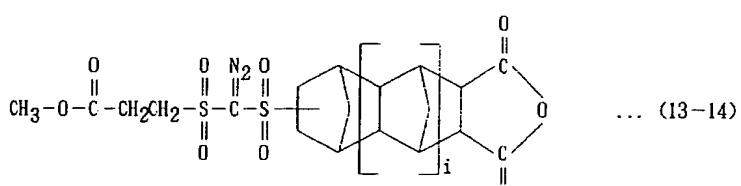
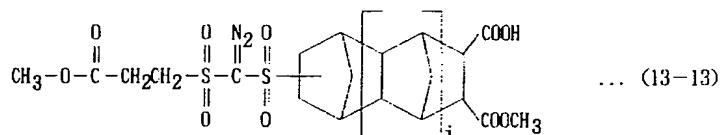
【化31】





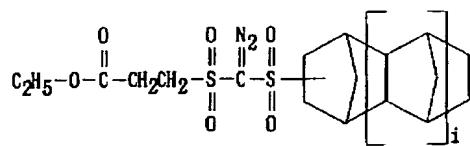
【0045】

30【化33】

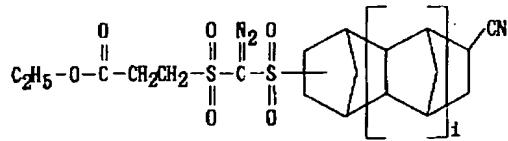


【0046】

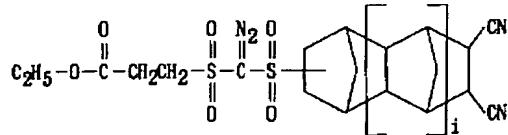
【化34】



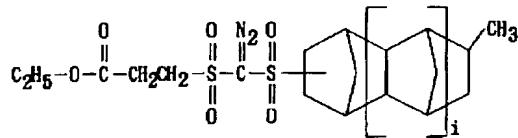
... (14-1)



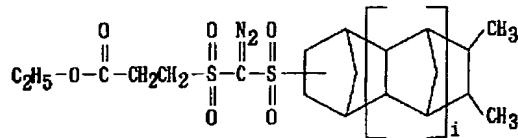
... (14-2)



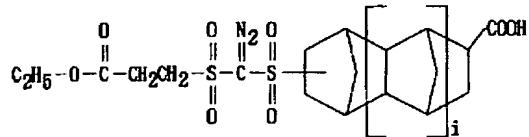
... (14-3)



... (14-4)



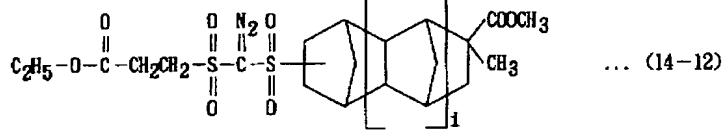
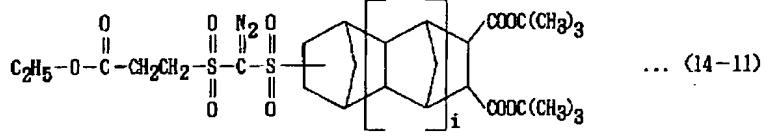
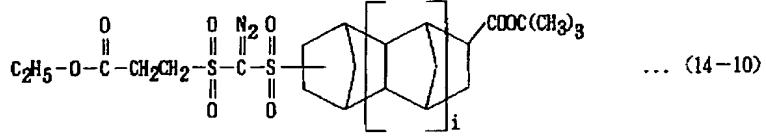
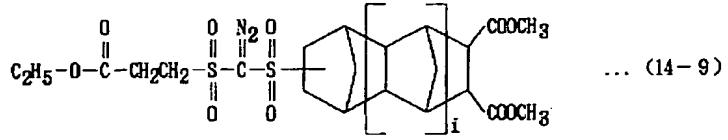
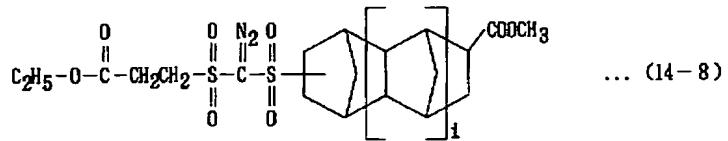
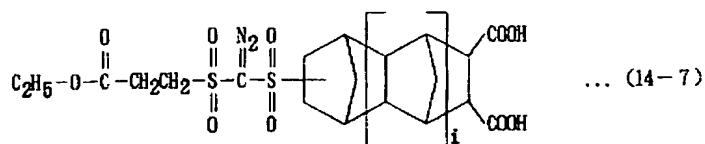
... (14-5)



... (14-6)

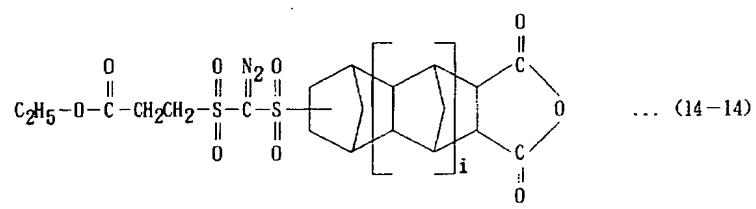
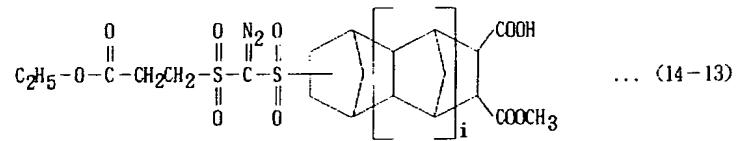
【0047】

30 【化35】



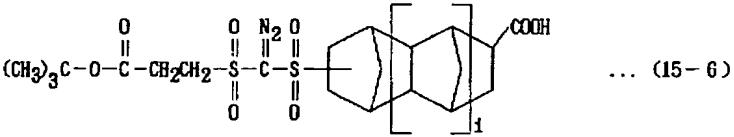
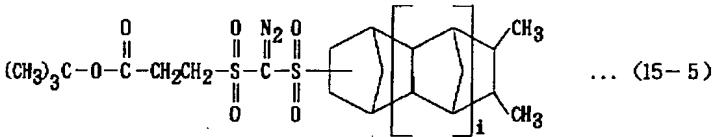
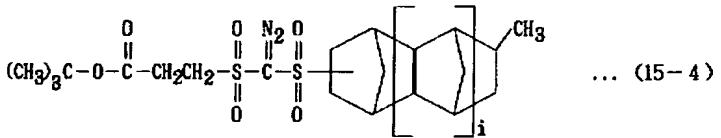
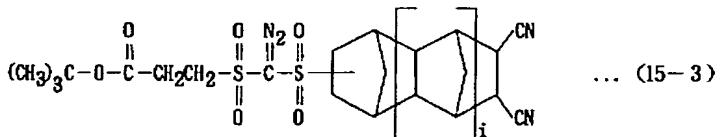
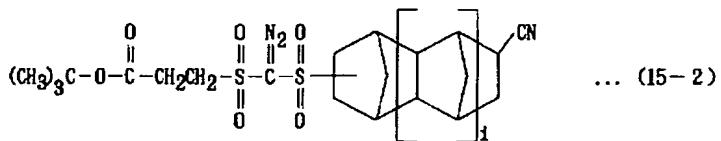
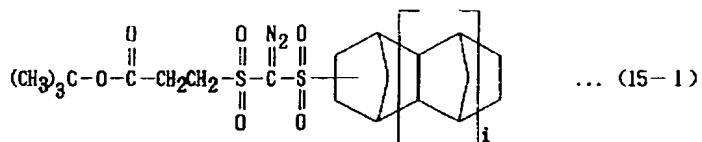
【0048】

30【化36】



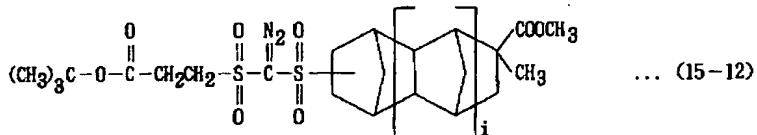
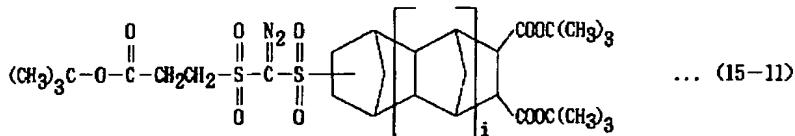
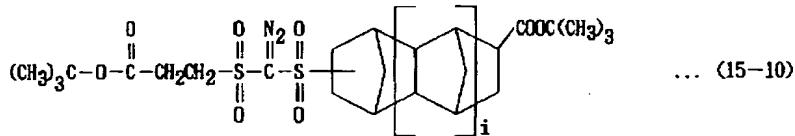
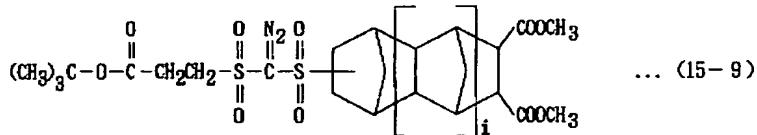
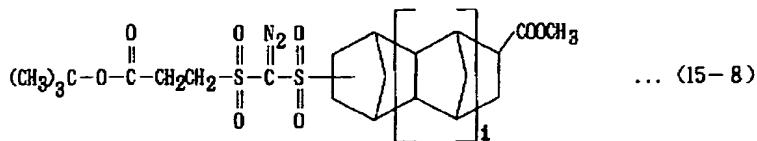
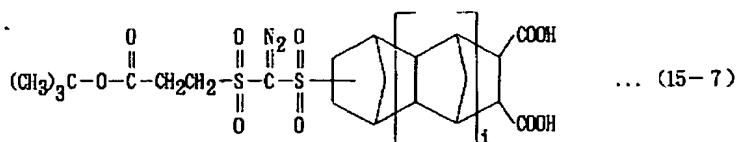
【0049】

【化37】



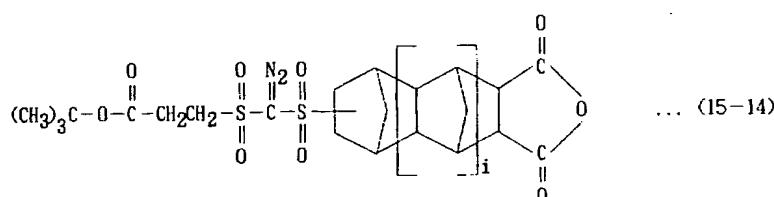
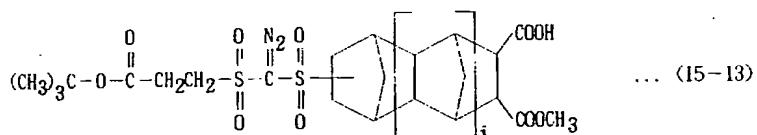
【0050】

30 【化 3 8】



【0051】

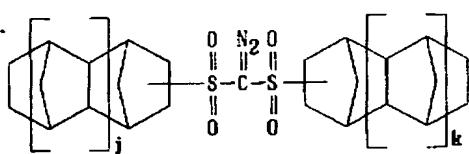
30【化39】



【0052】

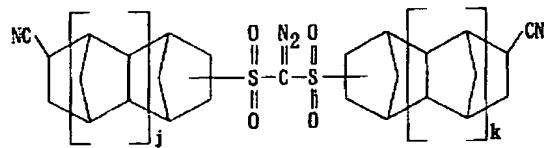
【化40】

45

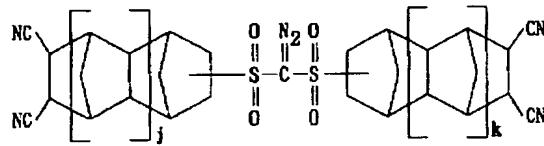


46

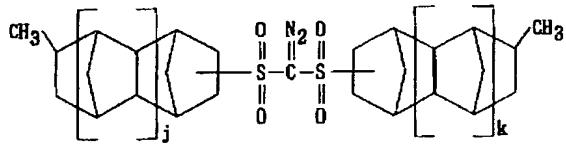
... (16-1)



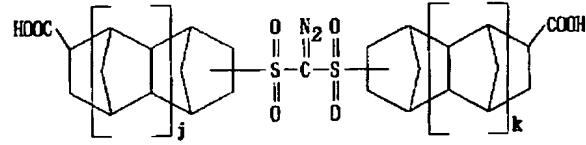
... (16-2)



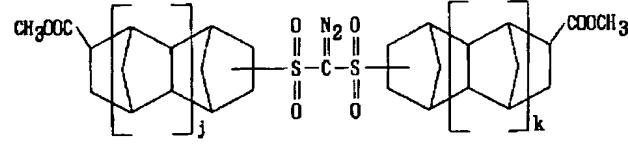
... (16-3)



... (16-4)



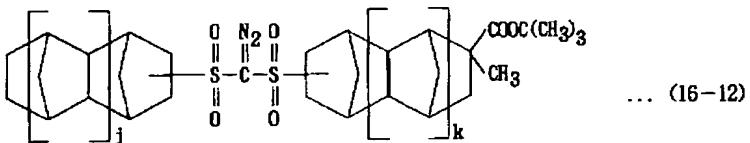
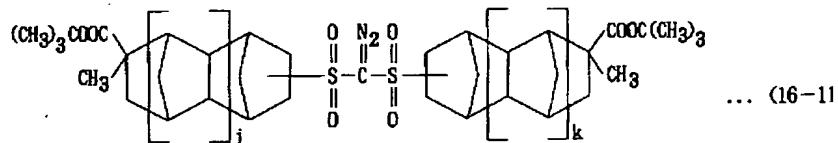
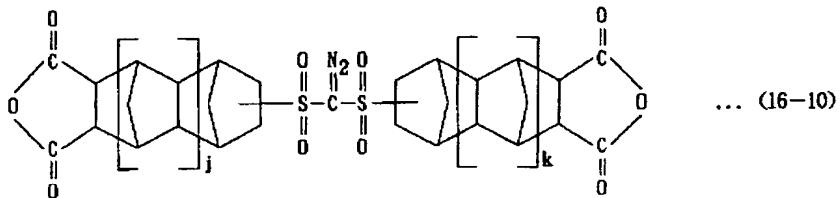
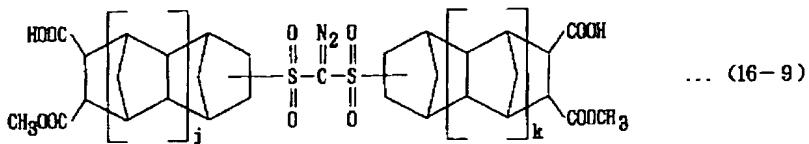
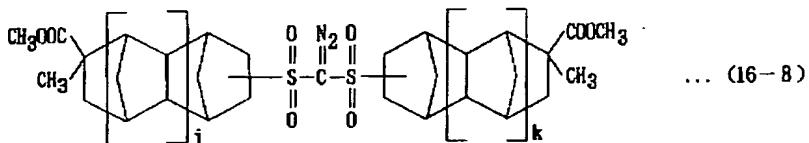
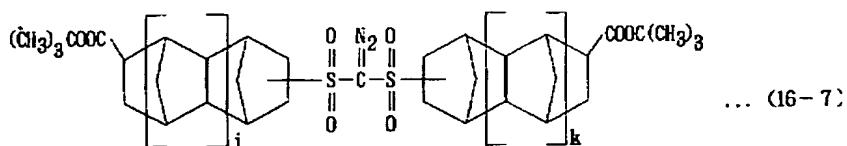
... (16-5)



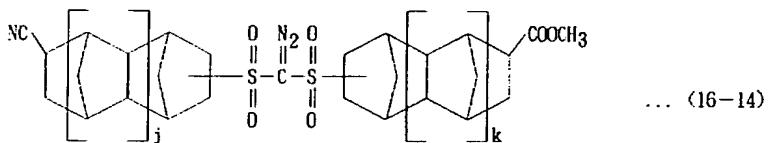
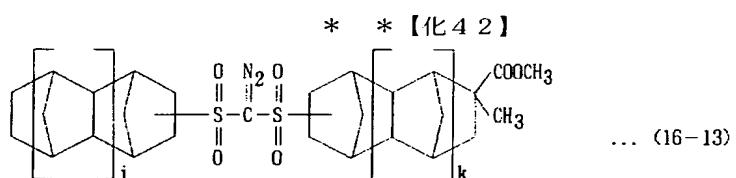
... (16-6)

【0053】

30 【化41】



【0054】



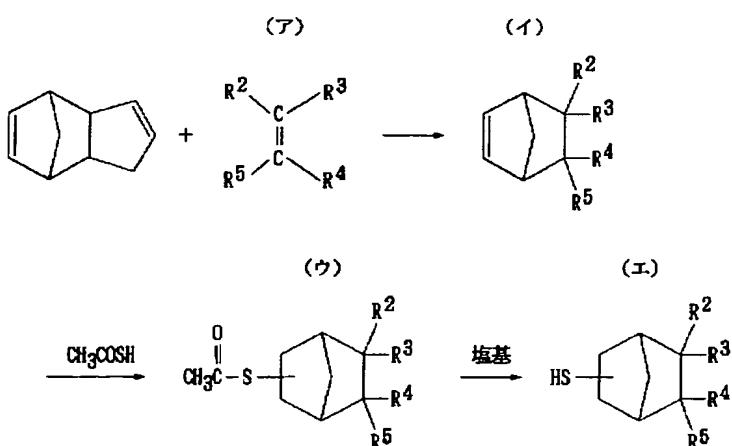
【0055】以下、ジアゾジスルホン化合物（1）の一般的な合成法について説明する。ジアゾジスルホン化合物（1）は、対応するノルボルネン骨格を有するチオール化合物を出発原料として合成することができ、また該チオール化合物は、例えば下記のスキーム（I）（但

し、式（1）のnが0の場合）にしたがって合成することができる。

【0056】

【化43】

スキーム (I)



【0057】スキーム (I) の反応では、まず、(ア) に示す化合物と、該化合物 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 5 モル、好ましくは 0.5 ~ 3 モルのジシクロペンタジエンとを、溶媒 (例えば、ベンゼン、トルエン等) 中、通常 100 ~ 200°C、好ましくは 150 ~ 180°C で、通常 1 ~ 24 時間、好ましくは 3 ~ 8 時間反応させたのち、蒸留精製することにより、(イ) に示す化合物が得られる。その後、この化合物と、該化合物 1 モルに対して、通常 1 ~ 10 モル、好ましくは 1 ~ 3 モルのチオ酢酸とを、通常 0 ~ 100°C、好ましくは 10 ~ 30°C で、通常 10 分 ~ 6 時間、好ましくは 10 分 ~ 2 時間反応させたのち、蒸留などにより精製することにより、(ウ) に示す化合物が得られる。さらに、この化合物を、該化合物 1 モルに対して、通常 1 ~ 3 モル、好ましくは 1 ~ 1.5 モルの塩基 (例えば、NaOH、KOH 等) の存在下、水と水溶性有機溶媒 (例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等) との混合溶媒中で、通常 0 ~ 80°C、好ましくは 50 ~ 80°C で、通常 1 ~ 20 時間、好ましくは 3 ~ 5 時間処理したのち、カラム精製や蒸留精製することにより、(エ) に示すチオール化合物が得られる。

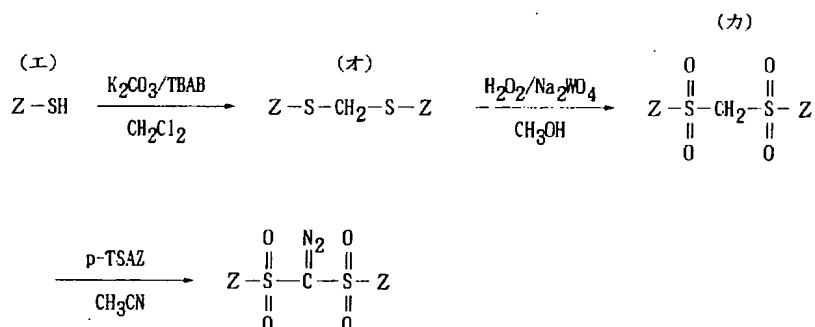
20

【0058】次いで、ジアゾジスルホン化合物 (1) は、前記チオール化合物を反応原料として、例えば下記のスキーム (II) (左右対称構造のジアゾジスルホン化合物 (1) の場合) またはスキーム (III) (左右非対称構造のジアゾジスルホン化合物 (1) の場合) にしたがって合成することができる。スキーム (II) およびスキーム (III) では、前記チオール化合物を $Z-\text{SH}$ と表示している。

【0059】

【化44】

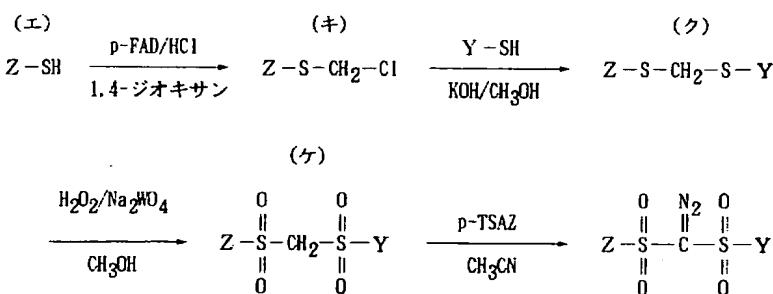
スキーム (II)



【0060】

【化45】

スキーム (III)



【0061】スキーム (II) の反応では、チオール化合物の塩化メチレン溶液の適量を、炭酸カリウム水溶液中に加え、さらに好ましくは層間移動触媒（例えば、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド (TBAB) 等）を少量加えて、通常2~10時間、還流下で反応させたのち、有機層を水洗し、乾燥することにより、(オ) に示す左右対称のビスチオメタン化合物が得られる。その後、該ビスチオメタン化合物を、常法により酸化することにより、(カ) に示すビススルホニルメタン化合物が得られる。その後、該ビススルホニルメタン化合物を、例えばアセトニトリルなどに溶解し、塩基性条件下で、p-トルエンスルホニルアジド (p-TSAZ) と室温で反応させてジアゾ化したのち、カラム精製し、溶媒を留去することにより、左右対称構造のジアゾジスルホン化合物 (1) が得られる。

【0062】また、スキーム (II) の反応では、チオール化合物を、塩化水素の1, 4-ジオキサン溶液に溶解し、少量のパラホルムアルデヒド (p-FAD) を加えて反応させることにより、(キ) に示す塩化物が得られる。その後、該塩化物を、Z-SHとは異なるチオール (Y-SH) と反応させることにより、(ク) に示す左右非対称のビスチオメタン化合物が得られる。その後、該ビスチオメタン化合物を、スキーム (II) の場合と同様にして酸化およびジアゾ化することにより、左右非対称構造のジアゾジスルホン化合物 (1) が得られる。

【0063】ジアゾジスルホン化合物 (1) は、各種の放射線、特にK_rFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線に対して、高感度（低露光エネルギー量）で効率よく酸を発生でき、かつ保存安定性に優れており、化学增幅型レジストにおける酸発生剤として用いたとき、優れた解像性能およびパターン形状をもたらしうる化合物であり、微細加工に有用な化学增幅型レジストにおける酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0064】感放射線性樹脂組成物

次に、第2発明における感放射線性樹脂組成物は、(A) ジアゾジスルホン化合物 (1) 並びに (B) 前記式 (3) で表される繰返し単位と前記式 (4) で表される繰返し単位とを有する樹脂を含有するものである。以下、第2発明における各成分について説明する。

20

— (A) 成分 —

第2発明における (A) 成分として好適に使用されるジアゾジスルホン化合物 (1) は前述したとおりであるが、特に好ましい化合物は、前記式 (9-2)、式 (9-8)、式 (9-10)、式 (9-12)、式 (9-14)、式 (10-2)、式 (10-3)、式 (10-8)、式 (10-10)、式 (10-12)、式 (10-15)、式 (13-2)、式 (13-3)、式 (13-11)、式 (16-2)、式 (16-6)、式 (16-7)、式 (16-8)、式 (16-11)、式 (16-12)、式 (16-13)、式 (16-14) で表される化合物等である。

20

【0065】第2発明におけるジアゾジスルホン化合物 (1) の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、0.01~5.0重量部、好ましくは0.1~3.0重量部、特に好ましくは0.5~2.5重量部である。この場合、ジアゾジスルホン化合物 (1) の配合量が0.01重量部未満では、レジストとしての感度および解像度が低下する傾向があり、一方5.0重量部を超えると、レジストとしての塗布性や耐熱性が低下する傾向がある。第2発明において、ジアゾジスルホン化合物 (1) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0066】また、第2発明においては、必要に応じて、ジアゾジスルホン化合物 (1) 以外の酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）をさらに配合することができる。他の酸発生剤としては、例えば、①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物等を挙げることができる。以下に、これらの他の酸発生剤の例を示す。

①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス

40

50

(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カソニアースルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カソニアースルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム10-カソニアースルホネート、4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*t*-ブチルキシフェニルジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルキシフェニルジフェニルスルホニウム10-カソニアースルホネート、4-*t*-ブチルキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

②スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

③スルホン酸エステル化合物

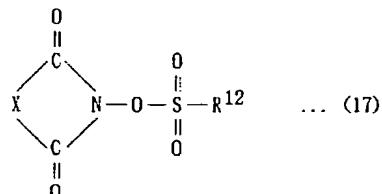
スルホン酸エステル化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセニ-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイントクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントデシルスルホネート等を挙げることができる。

④スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(17)で表される化合物を挙げることができる。

【0067】

【化46】



【0068】【式(17)において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R¹²はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。】

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カソニアースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフ

ルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。これらの他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

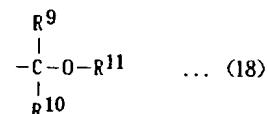
【0069】他の酸発生剤の配合量は、それらの種類に応じて適宜選定されるが、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合量が20重量部を超えると、樹脂組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、レジストとしての現像時にスカム等を発生するおそれがある。また、他の酸発生剤の使用割合は、ジアソジスルホン化合物（1）に対して、好ましくは100重量%以下、特に好ましくは80重量%以下である。

【0070】—(B) 成分—

第2発明における(B)成分は、前記式(3)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(3)」)という。)と前記式(4)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(4)」)という。)とを有し、場合により他の繰返し単位をさらに有する樹脂(以下、「樹脂(B)」)という。)からなる。樹脂(B)における繰返し単位(4)は、下記式(18)で表される酸解離性のアセタール基またはケタール基(以下、「アセタール基等(b)」)という。)を有する単位である。

[0071]

【化47】



【0072】樹脂(B)において、繰返し単位(3)、繰返し単位(4)および他の繰返し単位は、それぞれ単独でまたは2種以上が存在することができる。また、樹脂(B)は、適当な架橋基(例えば、ジエチレングリコール骨格を有する架橋基等)で部分架橋された構造を有することもできる。式(4)において、R¹⁰の好ましい例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができ、またR¹¹の好ましい例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

40 【0074】 4- (1' - メトキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - エトキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - n-プロポキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - i-プロポキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - n-ブトキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - t-ブトキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - n-ペンチルオキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - n-ヘキシルオキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - シクロペンチルオキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - シクロヘキシルオキシブトキシ) スチレン、 4- (1' - メトキシ-2' - メチルプロポキシ) スチレン、 4-

50

(1' -エトキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -n-プロポキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -i-プロポキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -n-ブトキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -t-ブトキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -n-ペンチルオキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -n-ヘキシルオキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -シクロペンチルオキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、4-(1' -シクロヘキシルオキシ-2' -メチルプロポキシ)スチレン、

【0076】4-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-i-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ブトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-t-ブトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ペンチルオキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ヘキシルオキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-シクロペンチルオキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン

ン、4-(1'-エトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-i-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-t-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ペンチルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-n-ヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-シクロペンチルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、

【0077】 4- (1' - メトキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - エトキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-プロポキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - i-プロポキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ブトキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - t-ブトキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ペンチルオキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ヘキシルオキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - シクロペンチルオキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - シクロヘキシルオキシブトキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - メトキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - エトキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-プロポキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - i-プロポキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ブトキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - t-ブトキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ペンチルオキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ヘキシルオキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - シクロペンチルオキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - シクロヘキシルオキシ-2' - メチルプロポキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - メトキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - エトキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-プロポキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - i-プロポキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ブトキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - t-ブトキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ペンチルオキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - n-ヘキシルオキシベンチルオキシ) - α -メチルスチレン、4- (1' - シクロペンチルオキシ)

プロポキシ) スチレン、

【0083】4-(1'-メチル-1'-メトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-エトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-i-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-t-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ペンチルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-シクロペンチルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-シクロヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1',2'-ジメチル-1'-メトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1',2'-ジメチル-1'-エトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1',2'-ジメチル-1'-n-プロポキシプロポキシ)

キシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - i-プロポキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - n-ブトキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - t-ブトキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - n-ペンチルオキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - n-ヘキシルオキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - シクロペンチルオキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、4-(1', 2'-ジメチル-1' - シクロヘキシルオキシプロポキシ) - α -メチルスチレン、

【0084】4-(1'-メチル-1'-メトキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-エトキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-プロポキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-i-プロポキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ブトキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-t-ブトキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ペンチルオキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-シクロヘキシルオキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メチル-1'-シクロヘキシルオキシペンチルオキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-メトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-エトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-n-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-i-プロポキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-n-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-t-ブトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-n-ペンチルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-n-ヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1', 2', 2'-トリメチル-1'-シクロヘキシルオキシプロポキシ)- α -メチルスチレン等の重合性不饱和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0085】これらの繰返し単位(4)のうち、4-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-エト

トキシエトキシ) スチレン、4-(1'-メトキシプロポキシ) スチレン、4-(1'-エトキシプロポキシ) スチレン、4-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-メトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-エトキシプロポキシ)- α -メチルスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0086】また、他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-(2'-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、4-テトラヒドロフランオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-ブロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラン、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0087】(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレ

イミド等の不飽和イミド化合物；N-ビニル- ε -カブロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

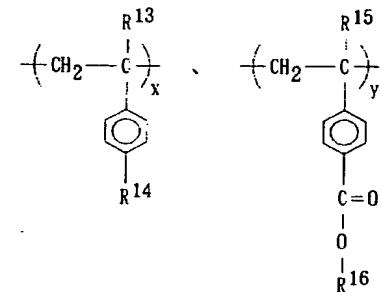
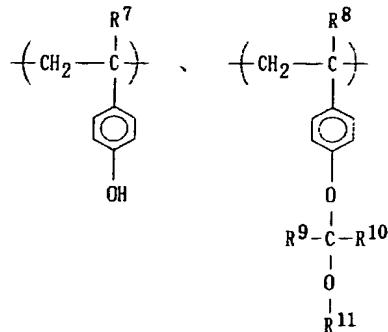
【0088】これらの他の繰返し単位のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-(2'-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0089】樹脂(B)におけるアセタール基等(b)の導入率(樹脂(B)中の繰返し単位(3)と繰返し単位(4)との合計数に対する繰返し単位(4)の数の割合)は、アセタール基等(b)や該基が導入される樹脂の構造により一概には規定できないが、好ましくは5～90%、さらに好ましくは10～80%である。また、樹脂(B)における他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。樹脂(B)のゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

【0090】樹脂(B)は、例えば、(イ)4-ヒドロキシスチレンおよび/または4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンの(共)重合体中のフェノール性水酸基の一部を、弱酸性条件下で、エチルビニルエーテル、エチレングリコールn-ブチルビニルエーテル、エチレングリコールシクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物と反応させる方法、(ロ)4-ヒドロキシスチレンあるいは4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン中のフェノール性水酸基の一部を、弱酸性条件下で、エチルビニルエーテル、エチレングリコールn-ブチルビニルエーテル、エチレングリコールシクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物と反応させることにより繰返し単位(4)に対応する単量体を合成し、これを繰返し単位(3)に対応する単量体と常法により共重合する方法等により製造することができる。また、樹脂(B)におけるジエチレングリコール骨格を有する架橋基により部分架橋された構造は、前記(イ)の方法におけるビニルエーテル化合物との反応に際して、例えば、適量のジエチレングリコールジビニルエーテルを同時に反応させることにより導入することができる。

【0091】樹脂(B)としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部をアセタール基等(b)で置換した構造を有する

樹脂、4-ヒドロキシスチレンおよび/または4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンをスチレン、他のスチレン誘導体や(メタ)アクリル酸エステルと共に重合した共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子の一部をアセタ*



*ール基等(b)で置換した構造を有し、下記式(19)に示す各繰返し単位からなる樹脂等が好ましい。

【0092】

【化48】

... (19)

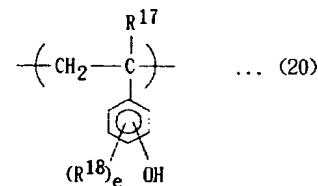
【0093】 [式(19)において、R⁷は式(3)のR⁷と同義であり、R⁸～R¹¹は式(4)のそれぞれR⁸～R¹¹と同義であり、R¹³およびR¹⁵は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、R¹⁴は水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、t-ブロトキシカルボニルオキシ基、t-ブロトキシカルボニルメトキシ基または2-t-ブロトキシカルボニルエトキシ基を示し、R¹⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、xおよびyは0または1で、x+y ≠ 0である。]

第2発明において、樹脂(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに、第2発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(B)以外の酸解離性基含有樹脂(以下、「他の酸解離性基含有樹脂」という。)を含有することもできる。

【0094】 -他の酸解離性基含有樹脂-

他の酸解離性基含有樹脂は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂からなる。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、他の酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに該樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。他の酸解離性基含有樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂、例えば、下記する式(20)～(23)で表される繰返し単位を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した構造を有する、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。

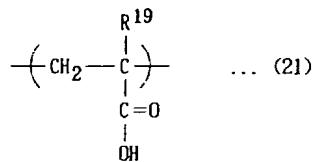
20 【化49】



【0096】 [式(20)において、R¹⁷は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁸はハロゲン原子または炭素数1～6の1価の有機基を示し、eは0～3の整数である。]

【0097】

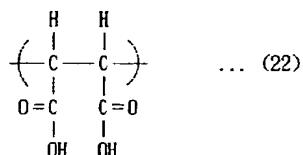
【化50】



【0098】 [式(21)において、R¹⁹は水素原子またはメチル基を示す。]

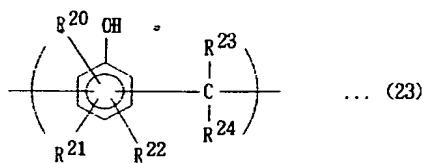
【0099】

【化51】



【0100】

【化52】



【0101】 [式 (23)において、R²⁰～R²⁴は相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。]

樹脂 (C) における酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-一分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロロポキシカルボニルメチル基、n-ブロトキシカルボニルメチル基、t-ブロトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブロトキシカルボニルエチル基、1-t-ブロトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-一分岐アルキル基としては、例えば、i-ブロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換プロピル基としては、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-ブロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-ブロピルシリル基等が好ましい。

【0102】これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-ブロポキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブロトキシカルボニル基、t-ブロトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【0103】樹脂 (C) 中における酸解離性基の導入率(樹脂 (C) 中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が

導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。樹脂(C)のMwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。樹脂(C)は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する1種以上の単量体の(共)重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の(共)重縮合等によって製造することができる。

【0104】-添加剤-

第2発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光によってジアゾジスルホン化合物(1)等の酸発生剤から生成された酸のレジスト被膜中の拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することにより、パターンの形状やマスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。酸拡散制御剤としては、例えば、レジストパターンの形成工程における露光後あるいは加熱後においても塩基性を保持しうる窒素化合物が好ましい。このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン、ジメチルn-ドデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-ベンジルピリジン、4-ベンジルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸アミド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、ジアゾジスルホン化合物(1)や他の酸発生剤の種類等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当り、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0105】前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸形成剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量

は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0106】組成物溶液

第2発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、通常、固形分濃度が例えば1～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオノ酸エステル類、酪酸エステル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオノ酸エステル類、3-アルコキシプロピオノ酸エステル類、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸エステル類、非環式もしくは環式のケトン類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロペニル、酢酸n-ブチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヒド

ロキシ酢酸エチル、乳酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオノ酸エチル、3-メトキシプロピオノ酸メチル、3-メトキシプロピオノ酸エチル、3-エトキシブロピオノ酸メチル、3-エトキシプロピオノ酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオノ酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0107】レジストパターンの形成

第2発明の感放射線性樹脂組成物は、酸解離性のアセタール基等(b)を有する樹脂成分を含有し、露光によりジアゾジスルホン化合物(1)等の酸発生剤から発生した酸の作用によりアセタール基等(b)が解離して、フェノール性水酸基を形成し、それにより該樹脂成分がアルカリ可溶性となる結果、ポジ型のレジストパターンを形成するものである。第2発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、Krfエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線が好ましいが、他の酸発生剤の種類によっては、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理(以下、

「P E B」という。)。を行うことが好ましい。その加熱条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~150°Cである。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、5~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0108】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

合成例1

[5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンおよび8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカ-3-エンの合成]ジシクロペニタジエン360g、アクリル酸t-ブチル700gおよびトルエン2500gの混合物に、濃度が5000ppmとなる量の2, 6-ジ-t-ブチルカテコールを加え、窒素ガス雰囲気中、140°Cで5時間反応させたのち、さらに170°Cで5時間反応させて、ディールス・アルダー反応を行った。次いで、反応液を冷却後、反応原料、トリシクロペニタジエン、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン(NBA)および8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカ-3-エン(DNBA)等の混合物である反応生成物から、精密蒸留装置を用い各成分を分離して、NBAおよびDNBAをそれぞれ200g得た。

【0109】合成例2

[5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンおよび8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカ-3-エンの合成]アクリル酸t-ブチル700gに替えて、メタクリル酸t-ブチル700gを用いた以外は、合成例1と同様にして、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン(NM)および8-メチル-

8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカ-3-エン(DNM)をそれぞれ200g得た。

【0110】合成例3

[2-メルカブト-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-1-エンの合成]5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン100gに、0~5°Cで、チオ酢酸500gを30分かけて滴下し、室温で3時間反応させたのち、20~30°Cで、水酸化カリウム500g、水150gおよびメタノール1500gの混合物を加え、さらに70°Cで3時間反応させた。次いで、反応液を減圧濃縮して、メタノールのみを留去したのち、分液処理を行い、得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。次いで、溶媒を留去し、得られた濃縮物を101~105°C/7Torrの条件下で減圧蒸留して、2-メルカブト-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-1-エン(NBA-SH)760gを無色油状物として得た。このNBA-SHのIRスペクトルを、図1に示す。

【0111】合成例4

[2-メルカブト-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカンの合成]DNBA52gをメタノール30gに溶解したのち、0~5°Cで、チオ酢酸17.5gを20分かけて滴下し、室温で2時間反応させたのち、20~30°Cで、水酸化カリウム13.5g、水5gおよびメタノール40gの混合物を加え、さらに70°Cで2時間反応させた。次いで、反応液を減圧濃縮して、メタノールのみを留去したのち、分液処理を行い、得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。次いで、溶媒を留去し、得られた濃縮物を148~152°C/2Torrの条件下で減圧蒸留して、2-メルカブト-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}.]ドデカン(DNBA-SH)47gを無色油状物として得た。このDNBA-SHのIRスペクトルを、図2に示す。

【0112】合成例5

[2-メルカブト-5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-1-エンの合成]NM100gをメタノール300gに溶解したのち、20~30°Cで、硫化水素ガスを2時間吹き込んで反応させたのち、溶媒を留去し、得られた濃縮物を90~93°C/6Torrの条件下で減圧蒸留して、2-メルカブト-5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-1-エン(NM-SH)60gを無色油状物として得た。このNM-SHのIRスペクトルを、図3に示す。

【0113】合成例6

[ジアゾジスルホン化合物(1)の合成]炭酸カリウム

23. 5 g (0. 17モル) を水50ミリリットルに溶解した溶液に、合成例3で得たNBA-SH32. 3 g (0. 14モル) を塩化メチレン50ミリリットルに溶解した溶液を滴下したのち、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド2. 3 g を加え、攪拌下で還流しつつ5時間反応させた。その後、室温まで放置冷却し、2層に分離した反応液から有機層を取り出して、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥したのち、無水硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去して、ビスチオメタン化合物25. 8 g を無色油状物として得た。次いで、このビスチオメタン化合物16. 5 g (0. 035モル) を、メタノール40ミリリットルに溶解し、酢酸アンモニウム1. 0 g とタングステン酸ナトリウム15. 0 mg を加えたのち、40~50°Cで、30重量%過酸化水素水22. 1 g (0. 195モル) を滴下して、同温度で1時間、さらに75±5°Cで7時間、攪拌下で反応させた。その後、反応液を減圧濃縮し、油状の残渣を酢酸エチル100ミリリットルに溶解し、数回水洗したのち、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、無水硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去したのち、*n*-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用い、シリカゲルカラムにより精製し、溶媒を留去して、ビススルホニルメタン化合物5. 5 g を、白色結晶として得た。このビススルホニルメタン化合物の¹H-NMR測定 (CDCl₃)による化学シフト (ppm) は、1. 16~3. 20 (3. 6H, m, C(CH₃)₃×2; ノルボルナン環 CH₂×6; ノルボルナン環 CH×6)、3. 57~3. 89 (2H, m, ノルボルナン環 CH×6)、4. 20~4. 47 (2H, m, CH₂) であった。次いで、このビススルホニルメタン化合物0. 75 g (1. 4ミリモル) をアセトニトリル3ミリリットルに溶解したのち、室温で、トリエチルアミン0. 42 g (4. 2ミリモル) を滴下し、さらにp-トルエンスルホニルアジド0. 30 g (1. 5ミリモル) をアセトニトリル3ミリリットルに溶解した溶液を加え、同温度で3時間攪拌しつつ反応させた。その後、反応液を減圧濃縮し、油状の残渣を、*n*-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用い、シリカゲルカラムにより精製したのち、溶媒を留去して、前記式(16-7) (但し、j=k=0) で表されるジアゾジスルホン化合物(1) 0. 55 g を無色半固形物として得た。この化合物のIRスペクトルを、図4に示す。

【0114】合成例7

【ジアゾジスルホン化合物(1)の合成】合成例6において、NBA-SH32. 3 g (0. 14モル) に替えて、合成例4で得たDNBA-SH43. 3 g (0. 14モル) を用いた以外は、合成例6と同様にして、前記式(16-7) (但し、j=k=1) で表されるジアゾジスルホン化合物(1) 0. 62 g を無色半固形物として得た。この化合物のIRスペクトル(KBr)は、2118 c

m⁻¹ (CN₃)、1724 cm⁻¹および1155 cm⁻¹の各波数に吸収を示した。

【0115】合成例8

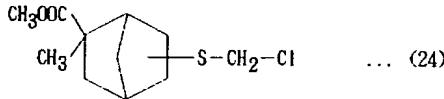
【ジアゾジスルホン化合物(1)の合成】合成例6において、NBA-SH32. 3 g (0. 14モル) に替えて、合成例5で得たNM-SH27. 6 g (0. 14モル) を用いた以外は、合成例6と同様にして、前記式(16-8) (但し、j=k=0) で表されるジアゾジスルホン化合物(1) 0. 3 g を無色半固形物として得た。この化合物のIRスペクトルを、図5に示す。

【0116】合成例9

【ジアゾジスルホン化合物(1)の合成】4M-塩酸/1, 4-ジオキサン混合液(アルドリッヂ社製)55ミリリットルに、パラホルムアルデヒド4. 4 g を加えたのち、合成例5で得たNM-SH22 g (0. 11モル) を加え、室温で30分攪拌した。その後、水600ミリリットルを加えたのち、ジエチルエーテルで反応生成物を抽出し、得られたエーテル溶液を10重量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。その後、無水硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を室温減圧下で除去して、下記式(24)で表される化合物を得た。

【0117】

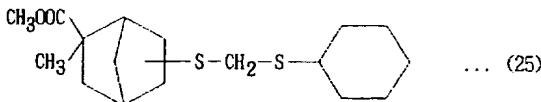
【化53】



【0118】次いで、この化合物1.2 g をそのままエタノール50ミリリットルに溶解し、攪拌下で、水酸化カリウム2. 3 g 、シクロヘキサンチオール4. 5ミリリットルおよびメタノール30ミリリットルの混合溶液を、20分かけて滴下して反応させ、下記式(25)で表されるビスチオメタン化合物1.1 g を得た。

【0119】

【化54】

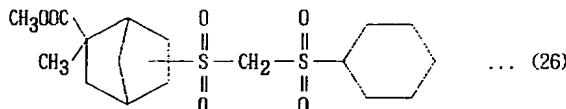


【0120】次いで、このビスチオメタン化合物1.0 g をエタノール200ミリリットルに溶解して、酢酸で溶液のpHを約7に調整し、酢酸アンモニウム5. 0 g とタングステン酸ナトリウム0. 72 g を加えたのち、室温で攪拌しつつ、31重量%過酸化水素水24 g (0. 22モル) を滴下した。その後、反応温度を80°Cに上げて、5時間攪拌しつつ反応させ、さらに31重量%過酸化水素24 g (0. 22モル) を滴下して、5時間反応させたのち、室温に戻して、水300ミリリットルを加えた。その後、2層に分離した有機層を取り出し

て、ジクロロメタン1.00ミリリットルに溶解し、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液2.00ミリリットルで洗浄したのち、室温で真空乾燥して、下記式(26)で表されるビススルホニルメタン化合物8gを得た。

【0121】

【化55】



【0122】次いで、このビススルホニルメタン化合物2.6gを、p-カルボキシベンゼンスルホニルアジド2.5gをトリエチルアミン5ミリリットルとアセトニトリル30ミリリットルの混合溶媒に溶解した溶液に加え、室温で4時間攪拌したのち、水250ミリリットルを加え、析出した有機層を取り出して、溶媒を減圧留去した。その後、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液1.00ミリリットルで洗浄し、室温で減圧濃縮して、全量を1.0ミリリットルとしたのち、シリカゲルカラムを用いて精製し、室温で一晩減圧乾燥して、前記式(10-15)（但し、i=0）で表されるジアゾジスルホン化合物(1)1gを無色半固体物として得た。この化合物のIRスペクトルを、図6に示す。

【0123】実施例1～13、比較例1～2

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚1.0μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2005 EX8A）を用い、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を、マスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また、一部の実施例では、KrFエキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置（50KeV）を用いて電子線を露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

【0124】感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を

感度とした。

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.25μmの1L1Sの方形状断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、
 $0.85 \leq Lb / La \leq 1$

10 を満足するものを、パターン形状が「良」であるとし、この条件を満たさないものを、パターン形状が「不可」であるとした。

裾引き

最適露光量で露光してシリコンウエハー上に形成した線幅0.25μmの1L1Sのパターン形状が「良」となる組成物について、窒化シリコン基板を用いて同様にしてレジストパターンを形成し、得られた線幅0.25μmの1L1Sの方形状断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察して、図7に示すLcとLdを測定し、

20 $Lc / Ld < 0.05$ を満足するものを、裾引きが「良」とし、この条件を満たさないものを、裾引きが「不可」であるとした。

【0125】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

ジアゾジスルホン化合物(1)

A-1：前記式(16-7)（但し、j=k=0）で表される化合物（合成例6）

A-2：前記式(16-7)（但し、j=k=1）で表される化合物（合成例7）

30 A-3：前記式(16-8)（但し、j=k=0）で表される化合物（合成例8）

A-4：前記式(10-15)（但し、i=0）で表される化合物（合成例9）

【0126】他の酸発生剤

α-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

α-2：ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カソファースルホネート

α-3：N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

α-4：ビス(シクロヘキシルスルフォニル)ジアゾメタン

【0127】樹脂(B)

B-1：ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂(Mw=9,000)

B-2：ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の15モル%が1-エトキシエチル基で置換され、18モル%が1-エトキシプロピル基で

置換された樹脂 ($M_w = 10,000$)

B-3: ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、8モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ($M_w = 10,000$)

B-4: ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシエチル基で置換され、10モル%がt-ブチル基で置換された樹脂 ($M_w = 12,000$)

B-5: 4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(共重合モル比=90/10)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w = 18,000$)

B-6: 4-ヒドロキシスチレン/アクリル酸t-ブチルとの共重合体(共重合モル比=90:10)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w = 18,000$)

【0128】樹脂(C)

C-1: ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール

性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ($M_w = 9,000$)

C-2: ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂 ($M_w = 25,000$)

C-3: 4-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸t-ブチル共重合体(共重合モル比=60:20:20, $M_w = 12,500$)

【0129】酸拡散制御剤

γ -1: ジメチルn-ドデシルアミン

γ -2: トリ-n-オクチルアミン

γ -3: 2-ベンジルピリジン

溶剤

δ -1: 乳酸エチル

δ -2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

δ -3: 2-ヘプタノン

【0130】

【表1】

表 1

△	酸発生剤(部)		樹脂(B)	樹脂(C)	酸沈殿抑制剤(部)	溶剤(部)
	A成分	α 成分	(部)	(部)		
実施例1	A-1 (4)	α -2 (1.0)	B-4(100)	—	γ -2(0.20) γ -3(0.10)	δ -2 (100)
実施例2	A-2 (4)	—	B-5(80)	C-1(20)	γ -2(0.20)	δ -2 (100)
実施例3	A-3 (6)	α -3 (0.5)	B-4(70)	C-1(30)	γ -2(0.30)	δ -2 (100)
実施例4	A-4 (6)	α -4 (0.3)	B-5(80)	C-1(20)	γ -1(0.30)	δ -2 (100)
実施例5	A-3 (5)	—	B-6(70)	C-1(30)	γ -1(0.20)	δ -2 (100)
実施例6	A-4(10)	—	B-5(60)	C-1(40)	γ -1(0.20)	δ -2 (100)
実施例7	A-3 (6)	—	B-1(20)	C-2(80)	γ -1(0.20) δ -1 (30) δ -2 (70)	δ -2 (70)
実施例8	A-4 (8)	α -3 (0.5)	B-1(30)	C-3(70)	γ -3(0.30)	δ -1 (30) δ -2 (70)
実施例9	A-1 (6)	α -1 (1.0)	B-2(70)	C-3(30)	γ -1(0.30)	δ -1 (30) δ -2 (70)
実施例10	A-3 (2)	α -1 (1.0)	B-1(100)	—	γ -1(0.20)	δ -3 (100)
実施例11	A-4 (4)	α -1 (1.5)	B-1(20)	C-1(80)	γ -1(0.20)	δ -1 (20) δ -2 (80)
実施例12	A-3 (6)	α -2 (1.0)	B-3(30)	C-1(70)	γ -2(0.20)	δ -1 (70) δ -2 (30)
実施例13	A-3 (6)	α -2 (5.0)	B-4(30)	C-1(70)	γ -2(0.30)	δ -2 (100)
比較例1	—	α -1 (1.0)	—	C-2(100)	γ -1(0.20)	δ -2 (100)
比較例2	—	α -4 (5.0)	B-1(80)	C-1(20)	γ -1(0.20)	δ -2 (100)

【0131】

【表2】

表 2

	P B		露光光源	P E B	
	温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)
実施例1	110	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例2	80	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例3	90	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例4	100	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例5	105	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例6	110	60	KrF エキシマレーザー	115	60
実施例7	90	60	KrF エキシマレーザー	110	60
実施例8	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例9	90	120	KrF エキシマレーザー	110	120
実施例10	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例11	90	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例12	90	60	電子線	90	60
実施例13	90	60	電子線	90	60
比較例1	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
比較例2	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60

【0132】

【表3】

表 3

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	裾引き
実施例1	23 mJ/cm ²	0.21	良	良
実施例2	24 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例3	28 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例4	27 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例5	26 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例6	21 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例7	22 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例8	28 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例9	23 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例10	25 mJ/cm ²	0.22	良	良
実施例11	21 mJ/cm ²	0.21	良	良
実施例12	3 μC/cm ²	0.21	良	良
実施例13	2 μC/cm ²	0.22	良	良
比較例1	34 mJ/cm ²	0.25	不可	—
比較例2	29 mJ/cm ²	0.24	良	不可

【0133】

【発明の効果】第1発明のジアゾジスルホン化合物(1)は、各種の放射線、特にKrfエキシマレーザー

あるいはArfエキシマレーザー等に代表される遠紫外線に対して、高感度(低露光エネルギー量)で効率よく酸を発生でき、かつ保存安定性に優れ、しかも化学增幅型レジストにおける酸発生剤として用いたとき、優れた解像性能およびパターン形状をもたらしうる化合物であり、微細加工に有用な化学增幅型レジストにおける酸発生剤として極めて好適に使用することができる。また、第2発明のジアゾジスルホン化合物(1)および樹脂(B)を含有する感放射線性樹脂組成物は、高感度(低露光エネルギー量)であり、かつ優れた解像性能およびパターン形状をもたらすことができ、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学增幅型レジストとして極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例3で得た化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図2】合成例4で得た化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図3】合成例5で得た化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図4】合成例6で得たジアゾジスルホン化合物(1)のIRスペクトルを示す図である。

【図5】合成例8で得たジアゾジスルホン化合物(1)のIRスペクトルを示す図である。

【図6】合成例9で得たジアゾジスルホン化合物(1)のIRスペクトルを示す図である。

【図7】裾引きの評価要領を説明する図である。

【図1】

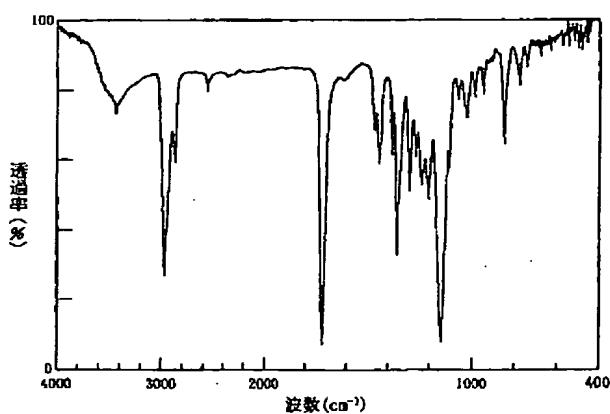


図1

【図2】

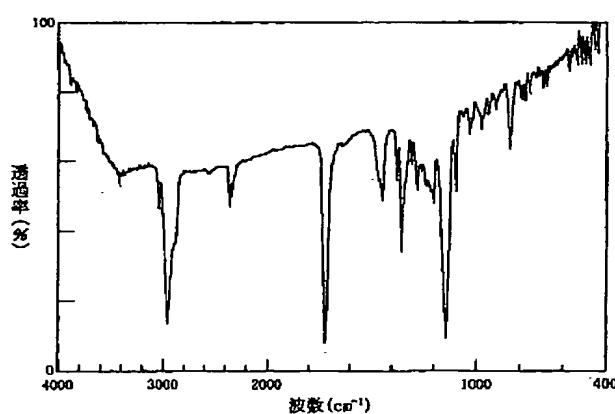
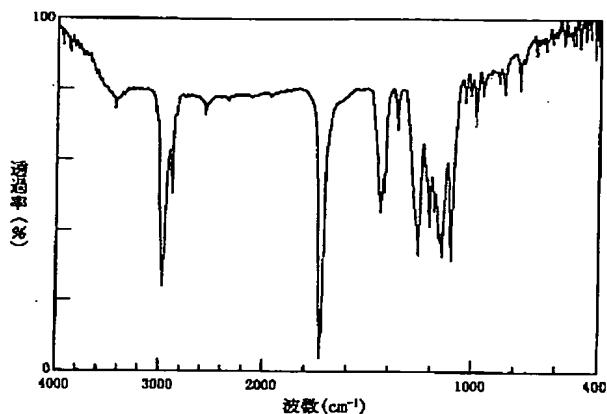


図2

【図3】



【図4】

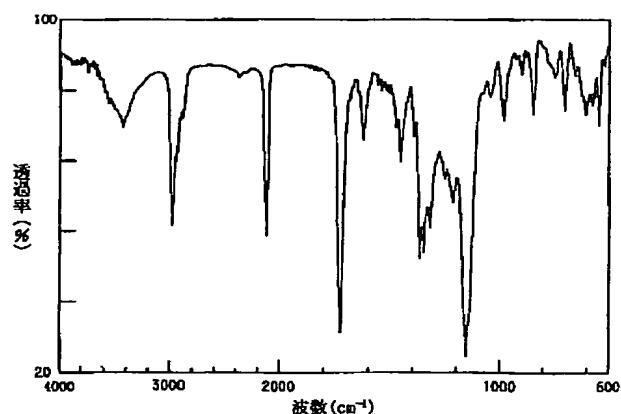


図3

【図5】

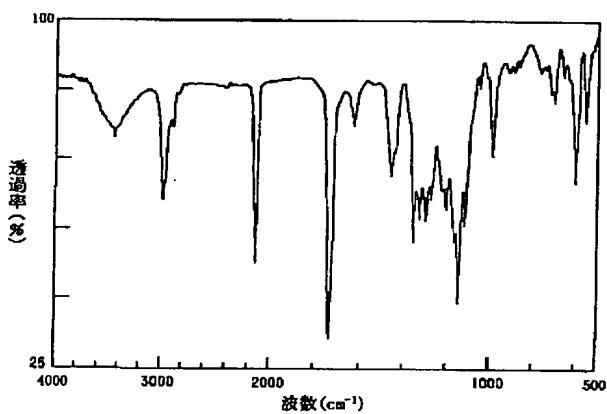


図4

【図6】

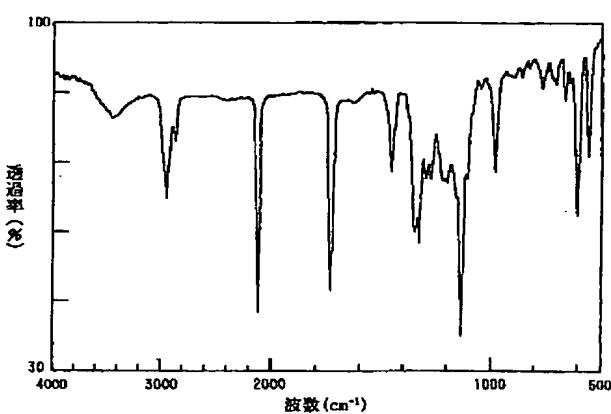


図5

図6

【図7】

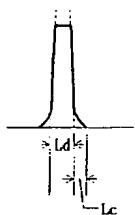


図7

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	502R
(72) 発明者 王 勇		F ターム (参考)	2H025 AA02 AB16 AC04 AC05 AC06
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ			AC08 AD03 BA01 BE00 BG00
エスアール株式会社内			CB17 CB41
(72) 発明者 岩永 伸一郎		4C037 XA04	
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		4H006 AA01 AB76 TA02 TB31 TB51	
エスアール株式会社内		TC11	